

특1999-0085717

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁹
H01M 4/96

(11) 공개번호 특1999-0085717
(43) 공개일자 1999년12월15일

(21) 출원번호	10-1998-0018311
(22) 출원일자	1998년05월21일
(71) 출원인	삼성전관 주식회사 손욱 경기도 수원시 팔달구 신동 575번지
(72) 발명자	조현구 서울특별시 송파구 송파동 41-9 최완욱 경기도 수원시 장안구 영화동 공우아파트 2동 401호 윤상영 충청남도 천안시 신방동 신동아 아파트 103-808 류재율 충청남도 천안시 성성동 산 24-1
(74) 대리인	김원호, 이상현

심사청구 : 있음

(54) 리튬 이온 이차 전지

요약

리튬 이온 이차 전지에 관한 것으로서, 양극 활물질에 포함하는 양극, 음극 활물질에 포함하는 음극, 전해질 및 세퍼레이터를 포함하며, 상기 음극 활물질은 리튬 양극을 사용한 반쪽 전지에서 초기 충전 효율이 70~80%의 범위에서 방전 용량이 α (Ah/g)인 흑연계 탄소 활물질인 것인 리튬 이온 이차 전지에 있어서, 상기 양극 활물질에 대한 음극 활물질의 중량비가 $1.1\alpha \sim 1.6\alpha$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지를 제공한다. 이 전지는 수명이 길고, 안정하며 용량이 크다.

발명서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 이온 이차 전지에 관한 것으로서, 상세하게는 수명이 길고, 안정하며, 용량이 큰 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

[종래 기술]

최근 카메라 일체형 VTR, 오디오, 랩탑형 퍼스널 컴퓨터, 휴대용 전화기 등의 새로운 포터블 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여, 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 성능을 고성능화하고, 대용량화하는 기술이 필요하게 되었으며, 특히 경제적인 측면에서 이들 전지의 제조 원가를 절감하는 기술 개발 노력이 진행되고 있다. 일반적으로 전지는 망간 전지, 알카리 전지, 수은 전지, 산화은 전지 등과 같이 일회용으로 사용하는 1차 전지와 납축전지, 금속수소화물을 음극 활물질로 하는 Ni-MH(니켈-메탈하이드라이드) 전지, 밀폐형 니켈-카드뮴 전지와 리튬-금속 전지, 리튬-이온 전지(LIB: Lithium Ion Battery), 리튬-폴리머 전지(LPB: Lithium Polymer Battery)와 같은 리튬군 전지 등과 같이 재충전하여 사용할 수 있는 이차 전지, 그리고 연료 전지, 태양 전지 등으로 구분할 수 있다.

이 중 1차 전지는 용량이 적고, 수명이 짧으며, 재활용이 되지 않으므로 환경 오염을 일으키는 문제점이 있는데 반하여, 이차 전지는 재충전하여 사용할 수 있어 수명이 길며, 전압도 1차 전지보다 월등히 높아 성능과 효율성 측면에서 우수하며, 폐기물의 발생도 적어 환경 보호 측면에서도 우수하다.

상기한 전지 중 리튬 계열 이차 전지가 다른 전지에 비하여 작동 전압과 종량당 에너지 밀도가 우수하여 현재 휴대폰, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등 소형 경량화가 요구되는 첨단 전자 기기 분야에서 그 수요가 증가하고 있다.

상기한 리튬 계열 이차 전지는 양극, 음극, 전해질로 구성되어 있고 전해질이 액체 유기용매로 구성된 액

체 리튬 계열 전지와 폴리머로 구성된 폴리머 리튬 계열 전지가 있다.

상기한 양극활물질로는 리튬 금속 또는 리튬 전이 금속 산화물(LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$)을 사용하고, 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 계열의 다공성 고분자를 사용한다. 또한, 음극활물질로는 초기에는 리튬 금속을 사용하였는데 충방전 과정에서 용량이 크게 감소되고 리튬 이온이 석출되어 덴드라이트(dendrite)상을 형성함에 따라서 세퍼레이터를 파괴하여 전지의 수명을 단축시키는 결과를 초래하였다. 이를 해결하기 위하여 리튬 합금을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용하는 경우에 발생하는 상기한 문제점을 크게 개선하지 못하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 전해액 중의 Li 이온이 탄소 재료 속으로 인터칼레이션(intercalation)되고 다시 디인터칼레이션(deintercalation)되는 과정을 반복하는 과정에서 전기 에너지를 저장·방출하는 정도가 달라지는 원리를 이용하여 최근에는 탄소재를 음극활물질로 사용하고 있다. 음극활물질로 사용하는 탄소재 물질에는 비정질 탄소계 물질과 결정성 탄소계 물질이 있다.

고용량의 전지를 제조하기 위하여는 상기한 음극 및 양극의 중량비를 적절히 조절하여야 한다. 양극 활물질로 LiCoO_2 를 사용하고 메조카본 마이크로비즈(mesocarbon microbeads) 또는 메조카본 파이버(mesocarbon fiber) 등의 초기사이클의 이용효율이 90% 이상으로 높은 탄소 재료를 음극으로 사용하는 리튬 이온 이차 전지의 경우는 음극과 양극의 중량비를 용이하게 조절할 수 있다. 그러나 초기 리튬 이온 이용 효율(방출 용량/흡장 용량)이 70~80%로 낮은 음극 활물질을 사용하는 경우에는 음극과 양극의 중량 및 용량비를 적절한 수준으로 설계하기가 어렵다. 따라서, 전지 전체의 효율이 최적화되기 어려워 수명이 길고 용량이 크며, 특히 안정성있는 리튬 전지를 제조하기 힘든 문제점이 있다.

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 음극 및 양극 활물질 중량비를 최적의 조건으로 조절하여 수명이 길고, 용량이 크며 안정성 있는 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

[과제를 해결하기 위한 수단]

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 전해질; 및 세퍼레이터를 포함하며, 상기 음극 활물질은 리튬 양극을 사용한 반쪽 전지에서의 초기 충방전 효율이 70~80%의 범위에서 방전 용량이 α (Ah/g)인 리튬 이온 이차 전지에 있어서, 상기 양극 활물질에 대한 음극 활물질의 중량비가 $1.1\alpha \sim 1.6\alpha$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지를 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 리튬 이온 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 전해질 및 세퍼레이터를 포함하며, 상기 음극 활물질은 리튬 양극을 사용한 반쪽 전지에서의 초기 충방전 효율이 70~80%의 범위에서 방전 용량이 α (Ah/g)인 흑연계 탄소 활물질인 것인 리튬 이온 이차 전지에 있어서, 상기 양극 활물질에 대한 음극 활물질의 중량비가 $1.1\alpha \sim 1.6\alpha$ 인 것을 특징으로 한다.

양극 활물질에 대한 음극 활물질의 중량비가 1.1α 미만인 경우는 음극 표면에 리튬 금속의 석출이 일어나서, 덴드라이트를 형성하여 세퍼레이터를 파괴하고 따라서 전지의 단락이 발생하므로 위험하여 바람직하지 않다. 또한, 1.6α 보다 큰 경우는 초기 충방전 효율이 현저하게 떨어지므로 바람직하지 않다.

상기 양극 활물질은 LiCoO_2 를 사용한다.

[실시예]

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

양극의 제조

LiCoO_2 91 중량%, 도전제 4 중량% 및 결합제 5 중량%를 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 두께 $10\mu\text{m}$, 폭 46mm의 알루미늄 박판의 양면에 균일하게 도포하고 압연하여 12.16g의 활물질 중량을 가지는 양극을 제조하였다.

음극의 제조

흑연계 탄소재료 90 중량%에 결합제 10 중량%를 첨가하고 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 두께 $20\mu\text{m}$, 폭 46mm 동판의 양면에 균일하게 도포하고 압연하여 4.57g의 활물질 중량을 갖는 음극을 제조하였다.

전해질의 제조

에틸렌 카보네이트와 디메틸카보네이트의 부피비가 1 : 1인 용액에 LiPF_6 을 1몰 용해하여 유기전해액을 제조하였다.

전지의 제조

상기한 방법으로 제조한 양극과 음극을 탭 웰딩하고 폴리프로필렌 재질의 세퍼레이터(celgard 2400)를 사이에 두고 와인딩하여 첼리 롤 타입상으로 만든 다음 18650 타입의 원통형 캔에 삽입후 전해액 4.8g을 붓고 상부용접하여 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.

상기한 방법으로 음극을 제조한 후 리튬 대극의 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하고 0.5mA/cm²의 정전류로

0.001V 정전압에서 5mA/g 전류 컷 오프하여 충전하고 같은 전류로 1V까지 정전류 방전하여 탄소활물질의 용량과 효율을 측정한 결과 초기방전 용량 330mAh/g, 효율 72%의 결과를 나타내었다.

(실시예 2-3)

음극 활물질 중량을 하기한 표 1에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기한 실시예 1과 동일하게 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.

(대조예 1-2)

음극 활물질의 중량을 하기한 표 1에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기한 실시예 1과 동일하게 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.

상기한 실시예 1-3 및 대조예 1-2의 방법으로 제조한 리튬 이온 전지를 300mA의 정전류로 4.1V의 정전압에서 3시간 동안 충전하고 같은 전류크기로 2.75V 종지전압으로 방전하였다. 이 충전하는 동안 초기효율과 30사이클 후의 용량비(사이클 특성) 그리고 리튬 석출 유무를 측정하여 그 결과를 하기한 표 1에 나타내었다.

{표 1}

$\alpha = 0.33$

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	대조예 1	대조예 2
음극 질량 [g]	4.57	5.58	6.39	3.67	7.44
양극 질량 [g]	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16
음/양극 중량비	1.15α	1.39α	1.59α	0.9α	1.85α
초기효율 [%]	92	91	90	91	86
사이클 특성 [%]	94	94	95	84	94
리튬석출 유무	석출 x	석출 x	석출 x	석출 O	석출 x

상기 표에 나타낸 것과 같이, 양극에 대한 음극활물질의 중량비가 1.1α 인 경우 음극 표면에 리튬 금속의 석출이 일어나고 1.6α 이상의 경우 초기충방전 효율이 심각하게 떨어짐을 알 수 있다. 따라서 중량비가 $1.1\alpha \sim 1.6\alpha$ 에서 리튬 금속의 석출을 방지하고 안정성을 확보할 있으며 높은 초기효율과 장수명의 리튬 이온이차전지를 설계할 수 있다.

발명의 효과

상기한 바와 같이, 본 발명은 양극 및 음극 활물질의 중량비율을 조절하여 수명이 길고, 안전하며 용량이 큰 리튬 이온 이차 전지를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극;

전해질; 및

세퍼레이터

를 포함하며, 상기 음극 활물질은 리튬 양극을 사용한 반쪽 전지에서 초기 충방전 효율이 70~80%의 범위에서 방전 용량이 α (Ah/g)인 흑연계 탄소 활물질인 것인 리튬 이온 이차 전지에 있어서,

상기 양극 활물질에 대한 음극 활물질의 중량비가 $1.1\alpha \sim 1.6\alpha$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질은 비정질계 탄소재인 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 LiCoO_2 인 것인 리튬 이온 이차 전지.

[Page 2, lines 28 to 34]

The lithium ion secondary battery of the present invention comprises the anode including anodal active material, the cathode including cathodal active material, an electrolyte and a separator, and the anodal active material is the graphite-like carbon active material in which the discharge capacity is α (Ah/g) at the initial charge/discharge efficiency in the half cell which uses the lithium cathode being the range of 70~80%, wherein the weight ratio of the anodal active material to the cathodal active material is $1.1\alpha \sim 1.6\alpha$.

In the case the weight ratio of the anodal active material to the cathodal active material is less than 1.1α , the precipitation of the lithium metal occurs on anode surface. As a result, since a dendrite is formed and the separator is destroyed and the short circuit of a battery is generated, the case is dangerous and not desirable. In the case the weight ratio of the anodal active material to the cathodal active material is more than 1.6α , it is not desirable since the initial charge/discharge efficiency seriously falls down.

[Page 3, lines 13 to 26]

TABLE 1

$\alpha=0.33$

	Example 1	Example 2	Example 3	Comparative example 1	Comparative example 2
Anode mass [g]	4.57	5.58	6.39	3.67	7.44
Cathode mass [g]	12.16	12.16	12.16	12.16	12.16
Anode/ Cathode weight ratio	1.15α	1.39α	1.59α	0.9α	1.85α
Initial efficiency [%]	92	91	90	91	85
Cycle property [%]	94	94	95	84	94
Existence of Li-Precipitation	Precipitation ×	Precipitation ×	Precipitation ×	Precipitation ○	Precipitation ×

As shown in the table 1, it can know that the precipitation of the lithium metal occurs in the case which weight ratio of the anodal active material to the cathodal active material is 1.1α , and the initial charge/discharge efficiency seriously falls down in case of 1.6α or more. Therefore, in the weight ratio is $1.1\alpha\sim 1.6\alpha$, the precipitation of the lithium metal can be prevented and a stability can be secured, therefore, the lithium ion secondary battery of long longevity and high initial efficiency can be designed.